

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-107707**

(43)Date of publication of application : **09.04.2003**

(51)Int.Cl. G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : **2001-300457**

(71)Applicant : **CLARIANT (JAPAN) KK**

(22)Date of filing : **28.09.2001**

(72)Inventor : **HAMADA TAKAHIRO**
RI TOKAN
MIYAZAKI SHINJI

(54) CHEMICALLY AMPLIFYING POSITIVE RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemically amplifying positive radiation sensitive resin composition having high sensitivity and high resolution so as to decrease the difference in the resolution of line width in a coarse and fine pattern of a resist in a circuit pattern where both of a coarse pattern and a fine pattern are present.

SOLUTION: The chemically amplifying positive radiation sensitive resin composition comprises an alkali-insoluble or alkali hardly soluble resin protected with an acid dissociating protective group and a compound which produces an acid by applying radiation. In this composition, as for the alkali-insoluble or alkali hardly soluble resin protected with an acid dissociating protective group, a resin having ≥ 25 kcal/mol activation energy (ΔE) to dissociate the acid dissociating protective group is used. As to the compound which generates an acid by irradiation of radiation, a mixture of a compound which produces a carboxylic acid by applying radiation and a compound which produces a sulfonic acid by applying radiation is used.

| | | | |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L （全 8 頁）

| | | | |
|----------|-----------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2001－300457(P2001－300457) | (71)出願人 | 397040605 クラリアント ジャパン 株式会社 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京 グリーンコート センターオフィス9階 |
| (22)出願日 | 平成13年9月28日(2001.9.28) | (72)発明者 | 浜田 貴広 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 李 東官 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100108350 弁理士 鐘尾 宏紀 （外1名） |
| | | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】 化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 高感度、高解像度を有する化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物において、疎なパターンと密なパターンが混在する回路パターンにおけるレジストの疎密パターンの解像線幅の差を減少させる。

【解決手段】 酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂と放射線の照射により酸を発生する化合物からなる化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物において、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂として、該酸解離性保護基を解離させるための活性化エネルギー（ΔE）が25Kcal／mol以上である樹脂を用い、且つ放射線の照射により酸を発生する化合物として、放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物と放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物の混合物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となり、その解離させるための活性化エネルギー (ΔE) が 25 Kcal/mol 以上である樹脂、(B) 放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物および (C) 放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂であって、その解離させるための活性化エネルギー (ΔE) が 25 Kcal/mol 以上である樹脂が、 t -ブトキシカルボニルスチレン、 t -ブトキシスチレンあるいは t -ブチル (メタ) アクリレート単位を含んでいることを特徴とする請求項1記載の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物が、放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物の含有量に対して、 $1.0 \sim 100 \text{ mol\%}$ であることを特徴とする請求項1および2に記載の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 設計線幅 $0.18 \mu\text{m}$ のコンタクトホールにおいて、最適露光量における疎および密パターンを走査型電子顕微鏡にて測長を行い、その差 ΔCD が 20 nm 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体等の電子部品や三次元微細構造物などを製造する際の微細加工において、フォトリソグرافとして好適に使用することができる化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体等の電子部品や三次元微細構造物などの製造における微細加工においては、フォトリソグراف法が一般に利用されている。フォトリソグراف法においては、レジストパターンを形成するためポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物が用いられている。これら感放射線性樹脂組成物のうち、ポジ型フォトリソグرافとしては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質であるキノンジアジド化合物とからなる感放射線性樹脂組成物が広く利用されている。

【0003】 ところで、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、微細電子デバイス製造業界においてはデザインルールのハーフミクロン或いは更にクォーターミクロンへの微細化が求められている。このようなデザインルールの更なる微細化に対応するためには、露光光源として可視光線或いは近紫外線 (波長 $400 \sim 300 \text{ nm}$) など従来使用されてきたものでは充分ではなく、KrFエキシマレーザー (248 nm)、ArFエキシマレーザー (193 nm) 等の遠紫外線や更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィプロセスが提案され、実用化されつつある。このデザインルールの微細化に対応するべく、微細加工の際にフォトリソグرافとして用いられる感放射線性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。さらに、解像性に加え、感放射線性樹脂組成物には、感度、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。これに対し、短波長の放射線に感光性を有する高解像度の感放射線性樹脂組成物として、「化学増幅型感放射線性樹脂組成物」が提案されている。この化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物を含み、放射線の照射によりこの酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な画像形成工程により、高い感度が得られる点等で有利であるため、従来の感放射線性樹脂組成物に取って代わり、普及しつつある。

【0004】 化学増幅型感放射線性樹脂組成物も従来の感放射線性樹脂組成物と同様に、ポジ型およびネガ型があり、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物として、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸解離性基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。そして、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物としては、ポリヒドロキシスチレン樹脂を基本とするベース樹脂等からなる多くの感放射線性樹脂組成物が報告されている。このようなポリヒドロキシスチレン樹脂を基本とするベース樹脂として、例えば、樹脂のフェノール性水酸基が部分的にまたは全てにおいて酸により開裂しうる保護基である t -ブトキシカルボニル基 (米国特許第4,491,628号、米国特許第5,403,695号)、 t -ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基 (米国特許第5,350,660号)、2-(アルコキシエチル)基 (米国特許第5,468,589号) またはそれらの組み合わせによって保護されているものなどが報告されている。また、ヒドロキシスチレンとアクリル酸またはメタクリル酸とからなる二元または三元共重合樹脂であって、そのカルボン酸が部分的にまたは全てにおいて酸により開裂し得る保護基、例えば t -ブチル基 (米国特許第4,491,628号、米国特許第5,482,816号)、アミル基またはテトラヒドロピラニル基により保護されたものなども有用なものとして報告されている。さらに、例えば特開平11-125907号公報には、化学増幅型ポジ型レジストとして酸解離性基含有樹脂の酸解離性基として t -ブチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等が挙げられている。

【0005】 一方、化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組

成物としては、ベース樹脂、酸発生剤、架橋剤からなり、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンなどの架橋剤とアルカリ可溶性フェノール系樹脂と組合わせられたもの（米国特許第5,376,504号、米国特許第5,389,491号）などが報告されている。

【0006】また、化学増幅型ポジ型およびネガ型フォトレジストに用いられる酸発生剤として、イオン性のオニウム塩、特にヘキサフルオロアンチモネートおよびトリフルオロメタンスルフォネート（米国特許5,569,784号）、または脂肪族性／芳香族性スルフォネート（米国特許5,624,787号）などのような強い非親核性陰イオンとのヨードニウム塩またはスルフォニウム塩（米国特許4,058,400号、4,933,377号）などが報告されている。また、ある種のハロゲン化水素を発生する酸発生剤がネガ型フォトレジストに有効（米国特許5,599,949号）であることも提案されている。さらに、特開平11-125907号公報には、「放射線照射により沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」と「カルボン酸以外の酸を発生する化合物」との組み合わせからなる酸発生剤を用いることも提案されている。このように、樹脂、酸発生剤等の観点から数多くの改良が行われ、実用化されてきた。

【0007】しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、それに伴い高解像力が要求されるようになってくると、疎なパターンと密なパターンが混在する回路パターンにおいて、形成された疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）が問題となるようになってきた。従来提案された化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物も疎密パターンの解像線幅の差が大きく、設計どおりのレジストパターンを得る点から重要な解決課題となっている。

【0008】上記疎密差の発生を低減させる方法としては、近接効果補正（OPC：Optical Proximity Correction）が知られているが、近接効果補正はマスクの製作コストおよびデータ処理量が增大するとともにマスク製作時の難点もある。すなわち、従来の近接効果補正ではマスク上に微小パターン（修飾パターン）を付加して補正を行うが、この微小パターンがマスクの欠陥として認識されたり、マスクパターンの限界以下となる難点もある。

【0009】なお、特開平11-125907号公報には、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂と「放射線照射により沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物」と「カルボン酸以外の酸を発生する化合物」との組み合わせからなる酸発生剤を用いることにより「膜面荒れ」の生じることのないパターン形成ができる旨記載されているが、酸解離性保護基を解離させるための活性化エネルギー（ΔE）により樹脂を選択すること、および選択された樹脂と特定の酸発生剤との組み合わせにより、フォトレジ

ストの疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）が改善されることについての開示はない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のような状況に鑑み、本発明は、半導体製造等に用いられる化学増幅型フォトレジストで良好な感度および解像力を有すると共に、特に疎密パターンの解像線幅の差が小さい化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、フォトレジストとして有用な、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂と酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物において、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の酸解離性保護基を解離させるための活性化エネルギー（ΔE）が特定の範囲であり、酸発生剤として、放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物とスルホン酸を発生する化合物の混合物を用いることにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至ったものである。

【0012】すなわち、本発明は、（A）酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となり、その解離させるための活性化エネルギー（ΔE）が25 Kcal/mol以上である樹脂、（B）放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物および（C）放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0013】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明においては、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂として、該酸解離性保護基を解離させるための活性化エネルギー（ΔE）が25 Kcal/mol以上である樹脂が用いられる。このような樹脂としては、従来化学増幅型ポジ型レジストで用いられている、アルカリ可溶性を与える基が酸により開裂できる保護基により部分的に保護されているアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の中から、上記条件を満たすものを選択、使用すればよい。

【0014】アルカリ可溶性を与える基を酸により開裂できる保護基により部分的に保護してアルカリ不溶性または難溶性とした樹脂の例としては、（1）（a）ヒドロキシスチレン類の単独重合体または他のモノマーとの共重合体あるいはフェノール樹脂と、（b）ビニルエーテル化合物あるいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物、（2）ヒドロキシスチレン類とビニルエーテル化合物あ

るいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物の単一重合体あるいはこれと他のモノマーとの共重合体、あるいは（3）これら保護基により保護された基を有する単一重合体あるいは共重合体の保護基の一部を必要に応じ酸により解離させたものが挙げられる。

【0015】これら重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレンおよび2-ヒドロキシスチレンが好ましいものである。これら4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンは、上記のように単独重合によりポリ（4-ヒドロキシスチレン）、ポリ（3-ヒドロキシスチレン）およびポリ（2-ヒドロキシスチレン）とされるか、または、4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンが他のモノマーと共重合され、二元あるいは三元共重合体などとされた後保護基が導入されるか、あるいはこれらと他のモノマーとを共重合することによりアルカリ不溶性の樹脂とされる。さらには、このようにして製造された保護基を有するアルカリ不溶性樹脂の保護基の一部を酸により解離させて製造してもよい。

【0016】上記共重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類と共重合される他のモノマーとしては、例えばスチレン、4-、3-または2-アセトキシスチレン、4-、3-または2-アルコキシスチレン、 α -メチルスチレン、4-、3-または2-アルキルスチレン、3-アルキル-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジアルキル-4-ヒドロキシスチレン、4-、3-または2-クロロスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシスチレン、3-ブロモ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルクロライド、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルアニリン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸エステル類、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、4-または2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルラクタム、9-ビニルカルバゾール、アクリル酸とアクリル酸エステル及びそれらの誘導体、メタクリル酸とメタクリル酸エステル及びそれらの誘導体、例えばメチルメタクリレートとその誘導

体、メタクリルアミドとその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4-ビニルフェノキシ酢酸とその誘導体、例えば4-ビニルフェノキシ酢酸エステル類、マレイミドとその誘導体、N-ヒドロキシマレイミドとその誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸またはフマル酸とその誘導体、例えばマレイン酸またはフマル酸エステル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、またはビニルノルボルネンとその誘導体等が挙げられる。

【0017】さらに、他のモノマーの好ましい例としては、イソプロペニルフェノール、プロペニルフェノール、（4-ヒドロキシフェニル）アクリレートまたはメタクリレート、（3-ヒドロキシフェニル）アクリレートまたはメタクリレート、（2-ヒドロキシフェニル）アクリレートまたはメタクリレート、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシベンジル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシベンジル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-（2-ヒドロキシベンジル）アクリルアミドまたはメタクリルアミド、3-（2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2）-スチレン、4-（2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2）-スチレンなどが挙げられる。

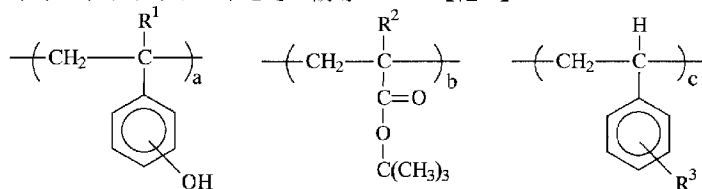
【0018】アルカリ可溶性を与える基を変成して酸により開裂できる保護基を形成するビニルエーテル化合物としては、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等が好ましいものとして挙げられる。これらビニルエーテル化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0019】また、ジアルキルカルボナートとしては、ジ-t-ブチルジカルボナートが好ましい化合物として挙げられる。

【0020】上記樹脂の内、好ましい樹脂の例としては、下記一般式（I）で示されるものが挙げられる。

【0021】

【化1】



----- (I)

【0022】〔式中、R¹およびR²は、各々独立に、水素原子またはメチル基を表し、R³は水素原子、t-ブトキシ基または-O-C(R⁴)₂-O-C(R⁵)₃（但し、

R⁴およびR⁵は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を表す。〕を表し、a、bおよびcは繰返し単位の数で、aおよびbは1以上の整

数、 c は0または1以上の整数を表す。]

【0023】上記一般式(1)で表わされる樹脂としては、 p -ヒドロキシスチレンと t -ブチルメタクリレート或いは t -ブチルアクリレートとスチレン或いは t -ブトキシスチレンとの三元共重合体が好ましい。

【0024】上記アルカリ不溶性とされた樹脂としては、ヒドロキシスチレンを基本構造とする重合体が好ましいが、その構造は特に限定されず、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物の使用目的、露光波長、樹脂や組成物の製造条件、組成物の組成などを勘案し、また該酸解離性保護基を解離させるための活性化エネルギー(ΔE)が25 Kcal/mol以上である樹脂を選択すればよい。ここで上記 ΔE が25 Kcal/mol以上である樹脂を保護基やモノマーで分類すると、 t -ブチル基、 t -ブトキシアルキル基、 t -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニルアルキル基を保護基とするポリ(p -ヒドロキシスチレン)や t -ブチルメタクリレートをモノマーとする共重合体が挙げられる。 ΔE 値は、MOPAC93を用いたPM3 MO(分子軌道)法による計算値である。これについては、例えばProc. 10th International Conference on Photopolymer: Principles, Process and Materials, Society of Plastics Engineering, Mid-Hudson Section (1994) 11-17、Journal of Photopolymer Science and technology, Volume 12, No. 4 (1999) 607-620、Journal of Photopolymer Science Part A: Poly. Chem. (1998) 36 (7)、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1999) 3678, 608-616に記載されており、これら文献には幾つかの基や化合物についての ΔE 値が記載されている。本発明では、これら文献に記載された数値を参照し、判別することができる。

【0025】他方、本発明においては、酸発生剤として、(B)放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物および(C)放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有する。放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物(B)としては、従来化学増幅型レジストにおいて、放射線の照射によりカルボン酸を発生する酸発生剤として知られている化合物を含め、放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物であればいずれのものも使用することができる。これら放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物の例としては、例えば、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタデカフルオロヘプタンカルボキシレート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-4

ートリフルオロメチルベンゼンカルボキシレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンカルボキシレート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロエタンカルボキシレート、トリフェニルスルホニウムペンタデカフルオロヘプタンカルボキシレート、トリフェニルスルホニウムトリコサフルオロウンデカンカルボキシレート、トリフェニルスルホニウムヘプタンカルボキシレート、ジフェニル-4-トリメチルフェニルスルホニウムペンタデカフルオロヘプタンカルボキシレートなどが挙げられる。

【0026】また、本発明において、放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物(C)としては、従来化学増幅型レジストにおいて、放射線の照射によりスルホン酸を発生する酸発生剤として知られた化合物を含む、放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物であればいずれのものも使用することができる。これら放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物の例としては、例えば、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムフェニルスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-メチルフェニルスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-メトキシフェニルスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -クロロフェニルスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンフォスルホネート、4-メチルフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- t -ブチルフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、メシチルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-クロロフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス-(4-クロロフェニル)-フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス-(4-クロロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-フェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、トリス-4-メチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、4- t -ブチルフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、メシチル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロ

プロパンスルホネート、4-クロロフェニルジフェニル
スルホニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、
ビスー（4-クロロフェニル）フェニルスルホニウム
ヘキサフルオロプロパンスルホネート、トリスー（4-
クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロプロパ
ンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンス
ルホネート、ヨードニウム塩化合物ジフェニルヨードニ
ウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨ
ードニウムヘキサフルオロプロパンスルホネート、ジフェ
ニルヨードニウムp-4-メチルフェニルスルホネー
ト、ビスー（p-4-メチルフェニル）ヨードニウムトリ
フルオロメタンスルホネート、ビスー（p-4-メチル
フェニル）ヨードニウムヘキサフルオロプロパンスル
ホネート、ビスー（p-シクロヘキシルフェニル）ヨ
ードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビスー（p
-シクロヘキシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオ
ロプロパンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレ
ンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベン
ゼンスルホネート等を挙げることができる。

【0027】これらの酸発生剤は、放射線の照射により
カルボン酸を発生する化合物（B）の少なくとも一種
と、放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物
（C）の少なくとも一種の二種以上が混合使用され、放
射線の照射により、正のpKa（酸の電離定数）を示す
弱酸を発生させる化合物と負のpKaを示す強酸を発生
させる化合物との組み合わせであることを要する。これ
により、レジストパターン形成における定在波の発生を
抑制し、更には前記疎密パターンの改造線幅の差（疎密
差）をコントロールすることができる。ここで、前記の
放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物は、正
のpKaを示す弱酸を発生させる化合物であり、前記の
放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物は、負
のpKaを示す強酸を発生させる化合物である。また、
放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物は、ス
ルホン酸を発生する化合物に対し、1.0～100mol
%、好ましくは3.0～50mol%、さらに好まし
くは6.0～25mol%の量で用いられる。またスル
ホン酸を発生する化合物は、酸解離性保護基で保護され
たアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂に対し、
通常5～300μmol/g、好ましくは、10～15
0μmol/gの量で用いられる。

【0028】また、本発明の化学増幅型ポジ型感放射線
性樹脂組成物には、添加剤として塩基性化合物を配合す
ることが好ましい。この塩基性化合物は、露光により酸
発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散現象を
制御し、解像度を向上させたり、露光裕度を向上させ
ることができる。このような塩基性化合物としては、
第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン類、芳香族
アミン類、複素環アミン類、アルキル基またはアリール
基などを有する窒素化合物、アミド基またはイミド基含

有化合物等を挙げることができる。

【0029】本発明においては、酸解離性保護基で保護
されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂およ
び酸発生剤等は、溶剤に溶解されて化学増幅型ポジ型感
放射線性樹脂組成物として用いられる。これら化学増幅
型ポジ型感放射線性樹脂組成物の構成成分を溶解させる
溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテ
ル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレ
ングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコ
ールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコ
ールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコ
ールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリ
コールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ
エチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキル
エーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル
アセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエ
ーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エ
ステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、
メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノ
ン等のケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N-
メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等
のラクトン類等を好ましいものとして挙げることができ
る。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して
使用される。

【0030】さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、
必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合す
ることができる。染料の例としては、メチルバイオレッ
ト、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等
が、接着助剤の例としては、ヘキサメチルジシラザン、
クロロメチルシラン等が、界面活性剤の例としては、非
イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘
導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオ
キシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性
剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガ
ファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スル
フロン（商品名、旭硝子社製）、および有機シロキサン
界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業
社製）などが挙げられる。

【0031】本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂
組成物を用いてのレジストパターンの形成は、従来公知
の方法によればよい。その一例を挙げると、必要に応じ
表面にシリコン酸化膜やアルミニウム、モリブデン、ク
ロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜を有するシリ
コンなどの基板、或いは更にこれら基板上に回路パタ
ーン或いは半導体素子などが形成された基板上に、まず
化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物をスピンコート
法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸
漬塗布法など公知方法により塗布してフォトレジスト薄
膜を形成した後、必要に応じプリペーク（例えば、パー

ク温度：70～150℃で1分程度）を行う。次いで、フォトレジスト膜にレチクルなどの露光用マスクを介してパターン露光を行う。露光に用いられる光源としては、例えばKrFエキシマレーザー或いはArFエキシマレーザー光などの遠紫外線、X線、電子線などが用いられる。露光後、必要に応じポストエクスポージャーベーク（PEB）を行ったのち（例えば、ベーク温度：50～150℃）、現像し、必要であれば現像後ベークを行い（例えば、ベーク温度：60～120℃）、レジストパターンが形成される。このとき用いられる現像剤としては、使用する化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することのできるものであればいずれのものでもよく、例えばアルカリ水溶液からなる現像剤が用いられる。更に、現像方法としては、パドル現像など従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。このようにして形成されたレジストパターンをマスクとしてエッチングが行われ、基板の微細加工がなされる。

【0032】

【実施例】本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。以下の実施例および比較例での疎密パターンの評価方法および各実施例および比較例において用いられる酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（A）、放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物（B）および放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を以下に示す。

【0033】疎密パターンの評価方法

感放射線性樹脂組成物を、6インチシリコンウェハー上にスピコートし、100℃、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、0.4μmのレジスト膜が得られるように調製した。膜厚は、大日本スクリーン社製膜厚測定装置（ラムダエース）にて測定した。次いで、レジスト膜をキャノン社製ステッパー FPA3000EX5（波長248nm）にて、疎パターンに0.23μmコンタクトホール／0.72μmスペース、密パターンに0.23μmコンタクトホール／0.27μmスペースのハーフ・トーン位相シフトマスクを用い、露光量を段階的に変化させて露光し、ホットプレートにて120℃、90秒間の加熱処理を行った。これをクラリアントジャパン社製アルカリ現像液 AZ 300MIFデベロッパ（2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）（なお、‘AZ’は登録商標である。）で23℃の条件下で1分間パドル現像してポジ型パターンを得た。そして設計線幅0.18μmのコンタクトホールにおいて、最適露光量における疎および密パターンのホール孔径を走査型電子顕微鏡にて測長し、その差から疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）ΔCDを求めた。

【0034】（A）酸解離性保護基で保護されたアルカ

リ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂

A-1：ポリ（p-ヒドロキシスチレン-スチレン-t-ブチルメタクリレート）

$\Delta E \sim 35 \text{ kcal/mol}$

A-2：ポリ（p-ヒドロキシスチレン-t-ブトキシスチレン-t-ブチルメタクリレート）

$\Delta E > 29 \text{ kcal/mol}$

A-3：ポリ（p-ヒドロキシスチレン-t-ブトキシスチレン）

$\Delta E > 29 \text{ kcal/mol}$

A-4：ポリ（p-ヒドロキシスチレン-t-ブトキシカルボニルスチレン）

$\Delta E \sim 29 \text{ kcal/mol}$

A-5：ポリ（p-ヒドロキシスチレン-p-（1-エトキシエトキシ）スチレン）

$\Delta E \sim 22 \text{ kcal/mol}$

【0035】（B）放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物

B-1：トリフェニルスルホニウムペンタデカフルオロヘプタンカルボキシレート

B-2：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンカルボキシレート

（C）放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物

C-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

C-2：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0036】実施例1

A-1に対し、C-1を50.0μmol/g、またC-1に対しB-1を20.0mol%混合し、さらに塩基性物質としてトリエタノールアミン、並びに界面活性剤を加えた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した。次いで、上記「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）ΔCDを計測し、表1の結果を得た。

【0037】実施例2

C-1対するB-1の量を10.0mol%にすることを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）ΔCDを計測し、表1の結果を得た。

【0038】実施例3

A-1に対し、C-2を50.0μmol/gとし、またC-2に対しB-2を20.0mol%混合することを除き実施例1と同様にして、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差）ΔCDを計測し、表1の結果を得た。

【0039】実施例4

A-1をA-2にすることを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差） ΔCD を計測し、表1の結果を得た。

【0040】実施例5

A-1をA-3にすることを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差） ΔCD を計測し、表1の結果を得た。

【0041】実施例6

A-1をA-4にすることを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整し、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅

表-1 疎密パターンの評価

| | 疎密差 ΔCD (nm) |
|------|----------------------|
| 実施例1 | 8.1 |
| 実施例2 | 17.0 |
| 実施例3 | 7.9 |
| 実施例4 | 8.5 |
| 実施例5 | 18.3 |
| 実施例6 | 19.4 |
| 比較例1 | 25.0 |
| 比較例2 | 26.6 |

【0045】表1から明らかなように、本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物は、同露光エネルギー下において、パターンの疎密差による解像線幅の差を抑制することができる。

【0046】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、本発明によ

の差（疎密差） ΔCD を計測し、表1の結果を得た。

【0042】比較例1

B-1を混合しないことを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差） ΔCD を計測し、表1の結果を得た。

【0043】比較例2

A-1をA-5にすることを除き実施例1と同様にして化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を調整した後、「疎密パターンの評価方法」に従い疎密パターンの解像線幅の差（疎密差） ΔCD を計測し、表1の結果を得た。

【0044】

【表1】

り、高感度、高解像度を有し、疎密パターンの解像線幅の差が小さい化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することができる。これにより、半導体等の電子部品や三次元微細構造物の製造のための微細加工において、設計どおりの加工を高い精度並びに高いスループットで行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 真治
静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン
ト ジャパン株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AB20
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BE10 BG00 CB14 CB17 CB41